

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-171913
(43)Date of publication of application : 21.06.1994

(51)Int.Cl.

C01B 25/235

(21)Application number : 04-330216

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 10.12.1992

(72)Inventor : YODA YUKIHIRO
TAKENAGA MOTOI

(54) METHOD FOR REFORMING LIQUID PHOSPHORIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress succeeding precipitation and to reduce harmfulness and corrosiveness by treating a wet-process crude liq. phosphoric acid with hydrogen sulfide or a soluble sulfide, removing the hydrogen sulfide by aeration and oxidizing the hydrogen sulfide in a specified manner. CONSTITUTION: Phosphate rock is allowed to react with sulfuric acid to obtain liq. phosphoric acid and a gypsum slurry. In this case, the processes (a) to (c) are successively performed as follows. (a) Wet-process liq. phosphoric acid contg. 40-65wt.% P₂O₅ is brought into contact with hydrogen sulfide or soluble sulfide, and the formed crystal is filtered off. (b) The crystal is separated, and then excess hydrogen sulfide is degassed with air or nitrogen. (c) The obtained liq. phosphoric acid is oxidized with an oxidizing agent at 80-160°C to control the oxidation-reduction potential of the liq. phosphoric acid to 600-1250mV. An inorg. compd. such as hydrogen peroxide, chlorates, bichromates and permanganates is exemplified as an oxidizing agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.12.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP-A-6-171913

published on June 21, 1994.

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-171913

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 1 B 25/235

審査請求 未請求 請求項の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-330216

(22)出願日 平成4年(1992)12月10日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 奥田 幸廣

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三

井東圧化学株式会社内

(72)発明者 武永 基

山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三

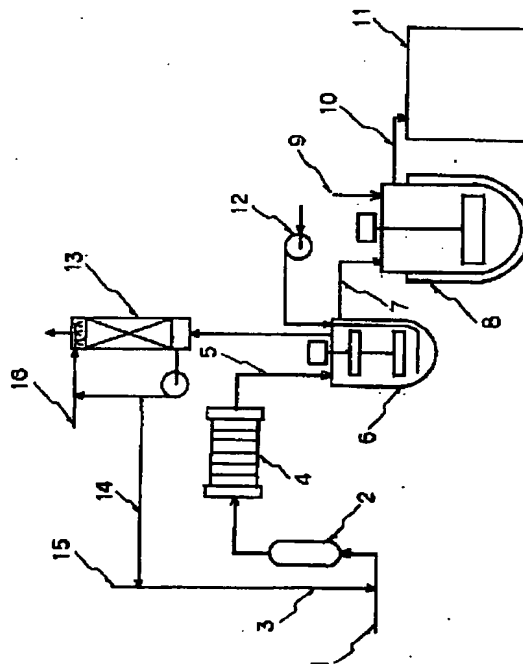
井東圧化学株式会社内

(54)【発明の名称】 磷酸液の改質方法

(57)【要約】

【構成】 磷鉱石と硫酸を反応させ、磷酸液と石膏スラリーを得る工程において、(a)40～65重量% P_2O_5 濃度の湿式粗磷酸液を硫化水素または可溶性硫化物と接触させ、生成結晶を濾過分離する工程、(b)生成結晶を分離し、得られた磷酸液中の過剰の硫化水素を空気または窒素で脱気除去する工程、(c)脱気除去し、得られた磷酸液に、80～160℃の温度条件下酸化処理を行い、磷酸液の酸化還元電位を600～1,250mVとする(a)項ないし(c)項記載の工程を順次遂行する工業用磷酸液の改質方法。

【効果】 後沈澱が抑制され腐食性が低減される。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 磷鉱石と硫酸を反応させ、磷酸液と石膏スラリーを得る工程において、下記（a）項ないし

（c）項記載の工程を順次遂行することを特徴とする工業用磷酸液の改質方法。

（a）40～65重量% P_2O_5 、濃度の湿式粗磷酸液を硫化水素または可溶性硫化物と接触させ、生成結晶を濾過分離する工程、

（b）生成結晶を分離し、得られた磷酸液中の過剰の硫化水素を空気または窒素で脱気除去する工程、

（c）脱気除去し、得られた磷酸液を酸化処理剤を用いて、80～160℃の温度条件下酸化処理を行い、磷酸液の酸化還元電位を600～1,250mVとする工程。

【請求項2】 酸化処理剤が、過酸化水素、塩素酸塩類、過塩素酸塩類、重クロム酸塩類および過マンガン酸塩類から選ばれる請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は工業用磷酸液の改質法に関するものである。さらに詳しくは、後沈澱が抑制され、有害性および腐食性が低減された工業用磷酸液に関するものである。従来より工業用磷酸液は、ステンレスやアルミニウム等の金属類の電解研磨用及び化学研磨用処理液の原料として、あるいは金属類の化学処理液用として利用されている。また、オルソ磷酸塩、縮合磷酸塩の原料や染色用助剤、石油化学用触媒、活性汚泥の栄養剤等各種の分野に多用されている。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】磷鉱石を硫酸で分解して得られる湿式磷酸液には、原料磷鉱石に由来して各種不純物が含まれている。この方法では、磷鉱石と硫酸を反応させオルト磷酸と石膏のスラリーを得た後、石膏を主成分とする固形物を除去する目的で濾過あるいは遠心分離等の手段により固-液分離される。ここで得られる磷酸液は通常約25～35%の P_2O_5 を含んでいる。更に、この磷酸液は真空濃縮等の方法で通常40～65% P_2O_5 、濃度に濃縮され、工業用磷酸液として使用される。

【0003】上記で得られる磷酸液には、固形分が通常1～10%程度含まれる。この固形分は濃縮操作時および貯蔵時に生成するもので後沈澱と呼ばれている。この固形分は、石膏やFe、Al、MgおよびNa等の複塩が主要成分であり、除去が難しく磷酸液取扱い上様々の問題を引き起こす。また、従来の工業用磷酸液には磷鉱石に由来して有毒なヒ素が通常10～30ppm程度含まれる。近年、種々の工業用に使用する際の環境問題、有害性などからヒ素除去の要求が益々高まっており最近では磷酸液中のヒ素含有量は0.5ppm以下が要求される情勢である。

2

【0004】さらに、従来の工業用磷酸液は不純物として含有するフッ素、塩素等の為に腐食性が強く、装置材質に特別の配慮が必要であり、コストアップの原因ともなっている。上記課題を解決する方法として、有機溶媒による抽出法あるいはイオン交換法等の磷酸精製法がある。しかし、これらは高純度磷酸液製造用に開発された方法であり、極めて複雑なプロセスでコストも高くなることから工業用磷酸液の製造には適用できない。

【0005】また、後沈澱防止に関しては従来の工業用磷酸を一定期間貯蔵して沈澱物を生成させた後、固形分を除去して製品とする方法も考えられる。しかし、沈澱生成には長時間を要し、またそれによって大きな貯蔵容量を必要とすることからこの方法も経済的ではない。本発明の目的とするところは、実質的に後沈澱の生じない工業用磷酸液を提供することにある。この発明の他の目的は、有害なヒ素を除去し、磷酸液の腐食性を低減させ、より安価な材料の使用を可能とすることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる実情に鑑み、実質的に後沈澱を生成せず有害なヒ素が除去され、かつ腐食性の低い工業用磷酸を得るため鋭意検討を重ねた結果、以下に述べる簡便な方法を見出し本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、磷鉱石と硫酸を反応させ、磷酸液と石膏スラリーを得る工程において、下記（a）項ないし（c）項記載の工程を順次遂行することを特徴とする工業用磷酸液の改質方法。

（a）40～65重量% P_2O_5 、濃度の湿式粗磷酸液を硫化水素または可溶性硫化物と接触させ、生成結晶を濾過分離する工程、（b）生成結晶を分離し、得られた磷酸液中の過剰の硫化水素を空気または窒素で脱気除去する工程、（c）脱気除去し、得られた磷酸液に、80～160℃の温度条件下酸化処理を行い、磷酸液の酸化還元電位を600～1,250mVとする工程。

【0007】本発明を更に詳細に説明する。本発明の方法は、湿式磷酸液を（a）硫化水素または可溶性硫化物によるヒ素除去工程、（b）硫化水素の脱気除去工程、（c）酸化処理工程に従って実施できる。上記（a）のヒ素除去工程は、原料湿式磷酸液に硫化水素または可溶性硫化物を添加し、生成するヒ素硫化物沈澱を濾過除去するものである。ここで可溶性硫化物とは、硫化ソーダ、硫化カリ、硫化アンモン、水酸化ソーダ、水酸化カリ及び水酸化アンモンなどの酸性条件下で硫化水素を生成する化合物である。

【0008】硫化水素または可溶性硫化物の添加量は、磷酸液中の溶解ヒ素量や不純物（有機物、銅、カドミウム等）量によって決定すべきであるが、通常50～3000ppm程度が好ましい。反応時間は極端に短いと除去効率が悪くなる。一方、必要以上に長くするの一旦生成したヒ素硫化物の分解を招き、除去効率を下げる結果となる。従って、これらを勘案し反応時間は、0.

5～30minが適当である。

【0009】反応温度については特に制限はないが、40～80℃の範囲が好ましい。ところで、添加された硫化水素または可溶性硫化物は磷酸液中では一旦硫化水素の形で存在するので、この逸散を防ぐ目的で数kg/cm²以下の加圧条件下で行うのも有効である。

【0010】次に、生成したヒ素硫化物の濾別分離を行うが、上記反応後可及的速やかに行うことが望ましい。反応後磷酸液をそのまま放置したりすると上記と同様の理由により、ヒ素除去率の低下を招く。濾過方式は、加圧濾過、減圧濾過および濾過助剤を用いる方法等通常用いられる何れの方法でも良い。本工程により磷酸液中のヒ素含有量は0.5ppm以下に低減出来る。

【0011】このようにヒ素が除去された磷酸液は、上記(b)の硫化水素の脱気除去処理に付し残留する溶解硫化水素を十分除去しておく必要がある。除去が不完全の場合、次の酸化工程で固体状の硫黄が生成し問題となることから、30ppm程度以下迄下げなければならない。

【0012】硫化水素の除去は、磷酸液中に空気または窒素を通気バブリングすることで行われる。減圧系での追い出し、加熱による蒸発水と共に追い出す方法等も考えられるが、本法が最も簡単で効率も高い。脱気装置は特に制限は無いが通常の気-液接触装置の通気攪拌槽や充填塔が使用出来、連続あるいはバッチいずれの方式でも運転可能である。脱気温度は一般的に高いほど有利となるが、特に制限は無く30～80℃程度が好ましい。他の条件については、残留硫化水素量、ガス量、温度等を考慮して決定すべきであるが、通気攪拌槽の場合、一般的には磷酸液滞留時間0.5～2h、空塔ガス速度20～120m/hの範囲が選ばれる。

【0013】分離された硫化水素ガスは、そのまま廃棄処理に付しても良いが、苛性ソーダ等のアルカリ水溶液で吸収しNaHS水溶液等とした後、第(a)のヒ素除去工程に利用すればより経済的となる。上記(c)の、硫化水素を脱気除去した磷酸液の酸化処理は、この磷酸液に80～160℃の温度条件下、酸化剤を加え攪拌することにより実施される。酸化剤としては、過酸化水素、塩素酸塩類、過塩素酸塩類、重クロム酸塩類および過マンガン酸塩類等の無機化合物が使用されるが、必要により2種以上の化合物を組み合わせることも可能である。これらの酸化剤は、水溶液として、あるいはそのまま粉体状で添加される。

【0014】酸化剤の添加量は、磷酸液の酸化還元電位を基準に600～1,250mVとなるように決められる。600mV未満では後沈澱防止の効果は小さい。逆に、1,250mVを越えても効果の更なる向上は認められず、酸化剤のコスト増を招くのみならず磷酸液の汚染の問題にもつながり好ましくない。通常の添加基準としては、0.1～2%程度が好ましい。

【0015】酸化処理温度は、80～160℃の温度範囲である。80℃未満では、酸化速度が著しく遅く反応に長時間を要する。また、160℃を越えると効率のアップもさほど望めず、加熱に多量のエネルギーを必要とすることからかえって不経済となる。本発明による磷酸液の後沈澱防止、腐食性の低減の機構は明かではないが、酸化還元電位が重要な因子であることから、不純物イオン（特に金属イオン種）の存在形態の変化が大きく影響しているものと考えられる。また、磷酸液のステンレス材に対する腐食性低下に関しては磷酸液の電位が、鉄の活性溶解領域から不動態領域へと移動することが原因と考えられる。

【0016】次に、図1に示されたフローシートを用いて本発明の基本プロセスを、更に説明する。原料湿式粗磷酸液供給ライン1によりP₂O₅濃度約5%の湿式磷酸液が脱ヒ素反応槽2へ送られる。原料湿式粗磷酸液供給ライン1の途中より水硫化ソーダ添加ライン3を通して約25%NaHS水溶液が添加される。磷酸液は脱ヒ素反応槽2で所定時間滞留後、生成結晶分離の為、直ちにフィルタープレス4に送られる。固形分を除去された脱ヒ素磷酸液は、脱ヒ素磷酸液移液ライン5により硫化水素脱気槽6へ移送される。攪拌機を有する硫化水素脱気槽6では、空気ブローア12から脱気用空気を酸化槽8の底部よりスパーチャーを通じ吹き込まれる。脱気処理により硫化水素が除去された磷酸液は、次の酸化工程へ脱気磷酸液移液ライン7により移送される。酸化槽8は加熱装置を装備した攪拌槽であり、酸化剤添加ライン9により酸化剤(KMnO₄の10%水溶液)が添加される。改質された工業用磷酸液は、改質磷酸液移液ライン10により製品貯槽11に移送される。なお、充填塔13は硫化水素脱気槽6からの硫化水素含有廃ガス処理用アルカリスクラッパである。脱気された硫化水素は水硫化ソーダ水溶液として回収され、水硫化ソーダ回収ライン14を経由して脱ヒ素工程へ送られ有効利用される。ここで、15は水硫化ソーダ水溶液供給ライン、16は苛性ソーダ供給ラインである。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例、比較例中の%およびppmはそれぞれ重量%、重量ppmを示す。

実施例1

燐鉱石(ファラボア鉱：南ア共和国産)を硫酸で分解して得られた湿式法磷酸液1000mlを攪拌機装備の密閉容器中に投入後、濃度25%の水硫化ソーダ水溶液5g(硫化水素相当量454ppm)を添加し、発生する硫化水素ガスが散逸しないように密閉状態で攪拌反応させた。温度50℃で10分間攪拌後、反応液を抜き出し実験用真空濾過機を使用して生成した結晶を分離除去した。上記濾液は直ちに通気攪拌槽(1.51)に移し、槽下部に設けられたスパーチャーより空気を350l/

h (空塔速度4.5m) で1時間吹き込んで硫化水素の脱気を行った。次に、この磷酸液に3.34gの過マンガン酸カリウム (磷酸液に対して0.2%) を加え120℃で1.5時間、加熱攪拌を行った。原料磷酸、硫化水*

* 素脱気前後の磷酸及び改質磷酸の組成、酸化還元電位 (以下、O.R.P.と略す) を表1に示す。

【0018】

【表1】

	原料磷酸液	脱気前磷酸液	脱気後磷酸液	改質磷酸液
P ₂ O ₅ (%)	57.0	56.5	56.5	56.5
As (ppm)	15	0.09	0.09	0.09
H ₂ S (ppm)	0.0	380	5.0	0.0
O.R.P. (mV)	350	200	250	980

【0019】得られた磷酸液をポリエチレン製容器 (500ml) に入れ、室温 (25~30℃) に60日間静置後、その状態を観察した。コロイド状物質が液全体に微量浮遊していたが、沈澱物は一切認められず、実質上問題が無いことが分かった。浮遊物は、濾過し重量測定を行った結果0.1%であった。次に、上記磷酸液500mlをポリエチレン容器にとり、これにステンレス試験片 (sus-316製: 30×20×2mm) を50℃の温度で60日間浸漬し、試験片の重量減少より腐食速度を求める材質テストを行った。その結果、腐食速度は0.06mm/yであり、この材料が十分使用に耐え得ることが分かった。

【0020】比較例1~3

実施例1で使用した原料磷酸液、脱気前磷酸液及び脱気後磷酸液について、実施例1と同様の条件で後沈澱の観察 (室温、60日静置) を行った。原料磷酸液では、容器底部にスケール状の沈澱物がみられた。一方、脱気前磷酸液及び脱気後磷酸液では共に容器底部に少量の沈澱物と液全体に相当量のコロイド状浮遊物が生成した。固形物量は、原料磷酸、脱気前磷酸及び脱気後磷酸でそれぞれ1.1%、0.6%及び0.5%であった。また、組成分析より固形物は、石膏やNa、Mg、Al、F等を主成分とする複塩と推定された。なお、実施例1と同様の材質テストにより測定したステンレス材の腐食速度は、それぞれ1.53、2.00及び1.60mm/yとなり、いずれの磷酸液にもsus-316が使用不可能であることが判明した。

【0021】実施例2

実施例1で、酸化処理剤として使用した過マンガン酸カリウムの代わりに重クロム酸ナトリウム (磷酸液に対し0.35%) を添加し、130℃、2.0時間攪拌反応を行った以外同様の操作を行った。得られた磷酸液のO.R.P.は960mVであった。この磷酸液を室温で60日静置した後の状態は、極く微量 (0.08%) のコロイド状浮遊物が存在するのみで、容器底部には沈澱物はみられなかった。材質テスト (sus-316) の結果、腐食速度は0.08mm/yであり、この磷酸液の腐食性は小さいことが分かった。

【0022】実施例3

実施例1で、酸化処理剤として使用した過マンガン酸カリウムの代わりに35%過酸化水素水 (磷酸液に対し0.85%) を添加し、130℃、2.0時間攪拌反応を行った以外同様の操作を行った。得られた磷酸液のO.R.P.は890mVであった。この磷酸液を室温で60日静置した後の状態は、極く微量 (0.06%) のコロイド状浮遊物が存在するのみで、容器底部には沈澱物はみられなかった。材質テスト (sus-316) の結果、腐食速度は0.09mm/yであり、この磷酸液の腐食性は小さいことが分かった。

【0023】比較例4

酸化処理剤としての過マンガン酸カリウムの添加量を、磷酸液に対し0.08%とした以外実施例1と同様の操作を行った。得られた磷酸液のO.R.P.は、510mVであった。この磷酸液で室温、60日静置した後の状態を観察した結果、コロイド状物質が浮遊し容器底部には少量の沈澱物が生成していた (固形物量=0.4

7

8

%)。また、材質テスト(sus-316)の結果、ステンレスの腐食速度は1.45mm/yであり、磷酸液の腐食性は改善されていないことが分った。

【0024】実施例4

モロッコ産の磷鉱石を硫酸で分解した後濃縮して得られた湿式磷酸液(P_2O_5 54%、As 17ppm、O.R.P. 415mV)を供試した。酸化処理剤として重クロム酸ナトリウムを磷酸液に対し0.35%とした以外は実施例1と同様の処理を行った。得られた磷酸液を分析したところAs 0.12ppm、O.R.P. 1,020mVであった。室温における60日静置テストでは、極微量の浮遊コロイド状物質が認められる結果であった(固形物量0.15%)。また、材質テスト(sus-316)の結果、ステンレスの腐食速度は0.08mm/yとなり、磷酸液の腐食性は小さいことが分った。

【0025】

【発明の効果】以上述べたように、本発明は湿式粗磷酸液に硫化水素処理、固液分離、脱気、酸化処理の一連の処理を行うものであり、設備コストが低く、現場管理も容易なことから処理に要するコストも比較的低い。また、本発明による改質磷酸液は、後沈澱が抑制され、有害なヒ素の含有量も低く、ステンレス材に対する腐食性*

*も低いことから、種々の用途に幅広く使用できる。

【0026】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の1実施例のフローを示す説明図である。

【符号の説明】

- 1 原料湿式粗磷酸液供給ライン
- 2 脱ヒ素反応槽
- 3 水硫化ソーダ添加ライン
- 4 フィルタープレス
- 5 脱ヒ素磷酸液移液ライン
- 6 硫化水素脱気槽
- 7 脱気磷酸液移液ライン
- 8 酸化槽(加熱ジャケット装備)
- 9 酸化剤添加ライン
- 10 改質磷酸液移液ライン
- 11 製品貯槽
- 12 空気ブローア
- 13 充填塔
- 14 水硫化ソーダ回収ライン
- 15 水硫化ソーダ供給ライン
- 16 苛性ソーダ供給ライン

【図1】

